

формирования регулярной однородной микроструктуры в ходе перестройки естественно-композитного состояния, характерного для BiFeO_3 .

Исследование ТР на основе феррита висмута с титанатами щелочноземельных металлов и свинца показало, что в определенном интервале концентраций часть исследуемых образцов по электрофизическим характеристикам соответствует сегнетожестким пьезоматериалам. Достаточно высокие значения $\varepsilon/\varepsilon_0$, K_p , $|d_{31}|$ и $|g_{31}|$ на фоне низких $\text{tg}\delta$ и Q_m позволяют ожидать проявления в объектах магнитоэлектрического эффекта в переменном магнитном поле, что будет исследовано нами в дальнейших работах.

Установлены корреляционные связи между теплофизическими характеристиками исследуемых объектов и фазовой картиной исследуемых объектов

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявки №№ 3.6371.2017/БЧ, 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35, БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

Фазовая картина и макроотклики сегнетоэлектрических материалов

Болдырев Никита Анатольевич

Павленко Анатолий Владимирович, Павелко Алексей Александрович, Андришина Инна Константиновна, Зубарев Ярослав Викторович, Юрасов Юрий Игоревич, Таланов Михаил Валерьевич, Кисель Олег Юрьевич

Южный федеральный университет

Резниченко Лариса Андреевна

nboldyrev@srfedu.ru

В ряду известных электрически активных материалов электронной техники особое место занимают перовскитные твердые растворы (ТР) бинарных систем $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС, PZT) (классические сегнетоэлектрики, КСЭ), $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) (СЭ – релаксоры, СЭР) и многоэлементные композиции с их участием, а также перовскитные сегнетомагнетики на основе феррониобата свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN), ставшие основой практически всех известных в мировой практике промышленно выпускаемых материалов. Эти материалы обладают широким спектром функциональных возможностей, во многом определяемым особой фазовой картиной названных систем, включающей морфотропную область (МО) с сопутствующими ей экстремальными практически важными параметрами.

В связи с этим актуальным является подробное исследование пьезоэлектрических, пироэлектрических и магнитных свойств перовскитных многокомпонентных ТР, проявляющих различный характер СЭ поведения, и выбор на этой основе перспективных составов для дальнейшей доработки с акцентом на практическое применение.

Объектами исследования явились керамические образцы ТР бинарных систем $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС, PZT) (классические сегнетоэлектрики, КСЭ), $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) (СЭ – релаксоры, СЭР) и многоэлементные композиции с их участием, а также перовскитные сегнетомагнетики на основе феррониобата свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN). Объекты были получены по обычной керамической технологии методом твердофазных реакций обжигом в две стадии, с промежуточным помолотом и последующим спеканием.

При исследовании фазовой картины керамик на основе ЦТС было выявлено, что диаграмме состояний системы ЦТС, помимо известных ранее, свойственны особенности, обусловленные реальной структурой керамик, а именно изрезанность линии фазовых переходов в параэлектрическое состояние, в большей степени в области ромбоэдрически - тетрагонального превращения; возникновение при $0,20 \leq x \leq 1,0$ промежуточной “области нечеткой симметрии”, предвещающей переход в неполярную кубическую фазу при повышении температуры; формирование двух морфотропных областей: сужающейся (ромбически - ромбоэдрической) и расширяющейся (ромбоэдрически - тетрагональной) по мере повышения температуры; насыщенность односимметричных фрагментов фазовой диаграммы областями сосуществования фазовых состояний.

Изучение высокотемпературных сегнетоэлектриков показало, что в ТР на основе ниобатов натрия и стронция особенности в изменениях микроструктуры коррелируют с изменением симметрии по мере увеличения x , которая изменяется от ромбической с удвоенной (М2) и(или) с учетверенной (М4) моноклинной подъячейкой до кубической со сверхструктурой (К2) и без нее (К). Существуют две области со смешанным типом структур, сочетающие М-ячейки различной мультиплетности. С продвижением «вглубь» систем перовскитовая структура сменяется слоистой (С) с различным чередованием слоистых фаз.

Исследование пьезоэлектрических характеристик системы PMN-PT показало, что гигантская пьезоэлектрическая активность керамик системы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ развивается в смещающем электрическом поле, увеличиваясь к концу интервала $0.14 \leq x \leq 0.32$. При этом в составах с $0.14 \leq x \leq 0.20$ выявлены критические величины поля, соответствующие её максимуму, и в тоже время, минимуму либо положительному излому значений относительной диэлектрической проницаемости на E, T – диаграмме.

Также было установлено, что в системе PMN-PT имеет место ряд физических явлений, обусловленных термочастотным поведением диэлектрической проницаемости: формирование трех концентрационных областей, отличающихся типом твердых растворов (сегнетоэлектрики – релаксоры, сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом, классические сегнетоэлектрики); усложнение в релаксорной области диэлектрических спектров, имеющих недебаевскую природу, по мере продвижения вглубь системы: от симметричного, далее – несимметричного распределения времен релаксации и при больших содержаниях PbTiO_3 в системе – к наличию нескольких, часто перекрывающихся релаксационных процессов; возникновение двух типов дисперсии в параэлектрической области: высокотемпературной слабorelaxационной вблизи 600°C и низкотемпературной сильнорелаксационной при $T \sim 350^\circ\text{C}$; существование дополнительного вклада в релаксационные процессы, свойственные сегнетоэлектрикам – релаксорам, максвелл-вагнеровской поляризации.

Исследование многокомпонентной системы $0.98(x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$ показало, что упрощение фазообразования за счет взаимовлияния различных типов дефектов структуры (точечных, протяженных, каркасных – блочных) твердых растворов и более высокой плотности образцов из-за спекания с участием жидкой фазы приводит к уменьшению дисперсии диэлектрической проницаемости и «изрезанности» концентрационных зависимостей электрофизических параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявки №№ 3.6371.2017/БЧ, 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35, БЧ0110-11/2017-36) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

In-Situ микро-ИК измерения металлоорганической каркасной структуры MIL-88a на источнике синхротронного излучения

Горбань Иван Евгеньевич¹

Пушкарь Лилиана²

¹Южный федеральный университет, ²Исследовательский центр им. Гельмгольца (Берлин)

Солдатов Михаил Александрович, к.ф.-м.н.

Gorivan96@gmail.com

Металлоорганические каркасные структуры (сокр. МОК) – это уникальный класс материалов, в котором вторичные структурные элементы (ионы металлов, металлические кластеры) соединяются посредством органических линкеров в трехмерный пористый каркас. Путем варьирования линкеров и вторичных структурных элементов в составе каркаса МОК их можно наделять каталитическими, сенсорными, сорбционными свойствами, а также изменять такие параметры как: удельная площадь поверхности, плотность, диаметр пор. МОК MIL-88a состоит из тримеров железа (Fe_3O), которые соединены между собой фумаровой кислотой. Сотовая структура и состав позволяют MIL-88a изменять свою кристаллическую структуру и диаметр пор от 13\AA до 10\AA путем изменения температуры МОК, а также наличием и типом гостевых молекул. Это свойство позволяет управлять сорбционными характеристиками MIL-88a, что позволяет применять его для фильтрации, хранения и сепарации жидкостей и газов. В данной работе [2] было исследовано поэтапное изменение кристаллической структуры MIL-88a при изменении температуры и структуры из «закрытого» состояние в «открытое». Но это не объясняет всех процессов, происходящих в MIL-88a при трансформации структуры. Таким образом, ИК микро-спектроскопия позволяет определить, какие химические связи участвуют в трансформации структуры.